

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP2004/018498

20.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

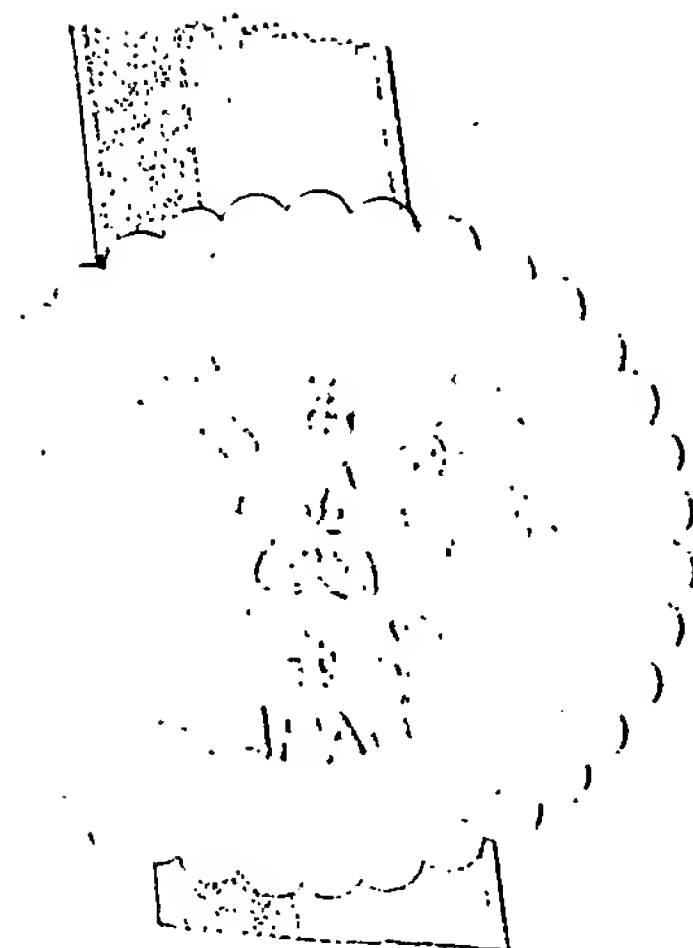
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2004-058884
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-058884]

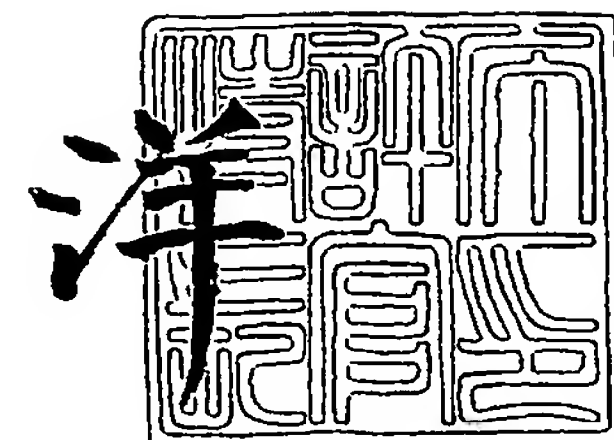
出願人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):



2004年12月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B0600036
【提出日】 平成16年 3月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/26
H05B 33/10
H01L 29/786

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 伊藤 信行

【特許出願人】
【識別番号】 000002897
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】
【識別番号】 100111659
【弁理士】
【氏名又は名称】 金山 聡

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-417552
【出願日】 平成15年12月16日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013055
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9808512

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、前記有機材料層のガラス転移温度より 3 0℃高い温度以下の融点である金属で構成されていることを特徴とする有機機能素子。

【請求項 2】

少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、7 0℃以上であって前記有機材料層のガラス転移温度より 3 0℃高い温度以下の融点の金属で構成されていることを特徴とする有機機能素子。

【請求項 3】

少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、7 0℃以上 1 6 0℃以下の融点の金属で構成されていることを特徴とする有機機能素子。

【請求項 4】

該電極を構成する金属が Bi と他の金属の合金であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の有機機能素子。

【請求項 5】

該電極を構成する金属の Bi 成分が他の金属よりも多いことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の有機機能素子。

【請求項 6】

該電極を構成する金属が Bi と、Sn、Pb、Cd、Sb、In のいずれかのうち 1 種類あるいは 2 種類あるいは 3 種類あるいは 4 種類あるいは 5 種類の金属との合金であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の有機機能素子。

【請求項 7】

少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有した金属よりなり、該金属の融点が 2 0 0℃以下であることを特徴とする有機機能素子。

【請求項 8】

該電極を構成する金属が Bi と他の金属の合金であり、Bi 成分が他の金属よりも多く、Bi と、Sn、Pb、Cd、Sb、In、Ag のいずれかのうち 1 種類あるいは 2 種類あるいは 3 種類あるいは 4 種類あるいは 5 種類あるいは 6 種類の金属と、少なくとも 1 種類のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とする請求項 7 に記載の有機機能素子。

【請求項 9】

該アルカリ金属またはアルカリ土類金属の 1 種類が 0. 0 1～1 体積%、好ましくは 0. 0 5～0. 5 体積%であることを特徴とする請求項 7 もしくは 8 に記載の有機機能素子。

【請求項 1 0】

該アルカリ金属またはアルカリ土類金属の 1 種類が 0. 0 1～1 重量%、好ましくは 0. 0 5～0. 5 重量%であることを特徴とする請求項 7 もしくは 8 に記載の有機機能素子。

【請求項 1 1】

該アルカリ金属またはアルカリ土類金属が Ca、Li、Cs、Mg、Sr の群から選択されるものであることを特徴とする請求項 7 から 1 0 のいずれかに記載の有機機能素子。

【請求項 1 2】

請求項 1 から 1 1 のいずれかに記載の有機機能素子において、前記有機材料層上に該電極の少なくとも一つを構成する金属の粒子ペーストを塗布し、該粒子ペーストの金属を熔融させて電極を形成することを特徴とする有機機能素子の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 から 1 1 のいずれかに記載の有機機能素子において、該電極の少なくとも一つを構成する金属を熔融させて保持する凹部を有する基材と前記有機材料層を形成した基板とを、有機材料層と前記金属が接する様に対向させて押圧することにより電極を形成するこ

とを特徴とする有機機能素子の製造方法。

【請求項 14】

前記凹部の形状によって電極を定型に形成することを特徴とする請求項 13 に記載の有機機能素子の製造方法。

【請求項 15】

前記凹部を有する基材がガラス、金属、セラミック、樹脂のいずれか 1 種類から選択されるものか、あるいは 2 種類以上の複合材料で形成されるものであることを特徴とする請求項 13 もしくは 14 に記載の有機機能素子の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の該電極を有し、前記有機機能素子が有機 EL 素子であることを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 17】

該電極が陰電極であることを特徴とする請求項 16 に記載の有機 EL 素子。

【請求項 18】

請求項 16 もしくは 17 に記載の有機 EL 素子において、請求項 12 から 15 のいずれかに記載の該電極の形成方法を有することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の該電極を有し、前記有機機能素子が有機半導体素子であることを特徴とする有機半導体素子。

【請求項 20】

請求項 19 に記載の有機半導体素子において、請求項 12 から 15 のいずれかに記載の該電極の形成方法を有することを特徴とする有機半導体素子の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 11 のいずれかに記載の該電極を有し、前記有機機能素子が有機 TFT 素子であることを特徴とする有機 TFT 素子。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の有機 TFT 素子において、請求項 12 から 15 のいずれかに記載の該電極の形成方法を有することを特徴とする有機 TFT 素子の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機機能素子およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は有機機能素子に係り、特に有機半導体素子、有機薄膜トランジスタ素子（以下、薄膜トランジスタをTFTと記す）、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスをELと記す）およびそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、平面表示装置（フラットディスプレイ）が多くの分野、場所で使われており、情報化が進む中でますます重要性が高まっている。現在、フラットディスプレイの代表といえば液晶ディスプレイ（LCDとも称する）であるが、LCDとは異なる表示原理に基づくフラットディスプレイとして、有機EL、無機EL、プラズマディスプレイパネル（PDPとも称する）、ライトエミッティングダイオード表示装置（LEDとも称する）、蛍光表示管表示装置（VFDとも称する）、フィールドエミッションディスプレイ（FEDとも称する）等の開発も活発に行なわれている。これらの新しいフラットディスプレイはいずれも自発光型と呼ばれるもので、LCDとは次の点で大きく異なりLCDには無い優れた特徴を有している。

【0003】

LCDは受光型と呼ばれ、液晶は自身では発光することなく、外光を透過、遮断するいわゆるシャッターとして動作し表示装置を構成する。このため光源を必要とし、一般にバックライトが必要である。これに対して自発光型は、装置自身が発光するため別光源が不要である。LCDのような受光型では、表示情報の様態にかかわらず常にバックライトが点灯し、全表示状態とほぼ変わらない電力を消費することになる。これに対して自発光型は、表示情報に応じて点灯する必要のある箇所だけが電力を消費するだけなので、受光型表示装置に比較して電力消費が少ないという利点が原理的にある。

【0004】

同様にLCDでは、バックライト光源の光を遮断して暗状態を得るため少量であっても光漏れを完全に無くすことは困難であるのに対して、自発光型では発光しない状態がまさに暗状態であるので理想的な暗状態を容易に得ることができ、コントラストにおいても自発光型が圧倒的に優位である。

また、LCDは液晶の複屈折による偏光制御を利用しているため、観察する方向によって大きく表示状態が変わるいわゆる視野角依存性が強いが、自発光型ではこの問題がほとんど無い。

【0005】

さらに、LCDは有機弾性物質である液晶の誘電異方性に由来する配向変化を利用するため、原理的に電気信号に対する応答時間が1ms以上である。これに対して、開発が進められている上記の技術では電子／正孔といったいわゆるキャリア遷移、電子放出、プラズマ放電等を利用しているため、応答時間はns桁であり液晶とは比較にならないほど高速であり、LCDの応答の遅さに由来する動画残像の問題が無い。

【0006】

これらの中でも特に有機ELの研究が活発である。有機ELはOEL（Organic EL）または有機ライトエミッティングダイオード（OLED: Organic Light Emitting Diode）とも呼ばれている。

OEL素子、OLED素子は陽極と陰極の一对の電極間に有機化合物を含む層（EL層）を挟持した構造となっており、タン氏等の「陽電極／正孔注入層／発光層／陰電極」の積層構造が基本になっている（例えば、特許文献1参照。）。また、タン氏等が低分子材料を用いているのに対して、ヘンリー氏等は高分子材料を用いている（例えば、特許文献2参照。）。

また、正孔注入層や電子注入層を用いて効率を向上させたり、発光層に蛍光色素等をド

ープして発光色を制御することも行なわれている。また、有機ELは10V以下の比較的低電圧駆動で高輝度発光が得られるため、水銀使用の問題がある蛍光灯に変わる照明装置としての応用も期待されている。

【0007】

図5は従来の有機EL素子51の基本的な断面構造を示す模式図である。

有機ELは電極間に電場を印加しEL層に電流を通じることで発光させるが、従来は一重項励起状態から基底状態に戻る際の蛍光発光のみを利用していたが、最近の研究により三重項励起状態から基底状態に戻る際の燐光発光を有効に利用することができるようになり効率が向上している。

通常、有機EL素子51はガラス基板やプラスチック基板等の透光性の基板52上に透明電極を形成してから、発光層54であるEL層、対向電極の順に形成して製造される。一般には、EL層のエネルギー順位に対するITO等の透明電極の仕事関数の関係から、透明電極を陽電極53とし、対向電極に金属を用いて陰電極55とすることが多い。上記のような有機EL素子51では、透明電極53側から発光58を確認することができる。有機EL素子51では、必要に応じて正孔注入層56や電子注入層57をそれぞれEL層と電極の間に配置することで高効率化や長寿命化に優れた効果があることが知られている。

。なお、本明細書では、正孔注入層と正孔輸送層は同義に、また、電子注入層と電子輸送層は同義に扱うことにする。

【0008】

EL層の形成方法としては、一般に、EL層の材料として低分子材料を使う場合にはマスクを使った真空蒸着法が用いられ、高分子材料では溶液化してインクジェット法やスピンド塗り法、印刷法、転写法等が用いられる。

近年では塗布可能な低分子材料も報告されている。このうち、低分子材料のマスク真空蒸着法では、真空装置および蒸着マスクの大型化が難しいという制約から、大型化への対応および大型基板を用いての多数枚作成が困難であるという問題がある。これは開発段階での試作程度の作製であれば問題が無いが、本格的な生産段階ではタクトやコストの面で市場競争力が弱いことを意味している。一方、高分子材料や塗布可能な低分子材料では、インクジェット法、印刷法、キャスト法、交互吸着法、スピンド塗り法、ディップ法等のウェットプロセスによる成膜ができるため、上記の大型基板対応への問題が少なく、有機EL素子の形成方法として塗布プロセスが有望である。

【0009】

次に、図5に示した有機EL素子の製造方法について説明する。

透明電極は透明基板にITOやIZOの透明導電膜をスパッタリングや真空蒸着することで、有機EL製造とは別に準備することができる。上記の透明電極上に、例えば、特許文献2に記載されている高分子有機EL材料であるPPV（ポリフェニレンビニレン）を有機溶媒に溶解させてスピンド塗りする。最後に、例えば、AlやAg等の低仕事関数金属を真空蒸着により成膜して陰電極とする。

しかし、上記の製造工程では陰電極を蒸着成膜するため、特にその工程にだけ大掛かりな真空装置が必要になり、また、真空引きのために製造タクトが滞ったりするため、塗布成膜できる有機EL材料の特徴を十分に活かされていないという問題があった。

【0010】

上記の有機材料の塗布プロセスの優位性を電極の蒸着形成のために十分に活かされていないという問題に対して、金属を溶解して形成された陰極を有する有機EL素子およびその製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。

【0011】

仕事関数の低い物質は良好な電子注入効果を有するが、この点でアルカリ金属およびアルカリ土類金属が最適であり、従来の蒸着等により製造される有機EL素子では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属とこれら以外の金属との合金を有機EL素子の電子注入電極に用いることが提案されている（例えば、特許文献4、5、6参照。）。

【特許文献1】特許第1526026号公報

【特許文献2】特許第3239991号公報

【特許文献3】特開2002-237382号公報

【特許文献4】特開平9-320763号公報

【特許文献5】特開平10-12381号公報

【特許文献6】特開平11-329746号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献3に記載されている陰電極として使用可能な低融点金属（合金組成）は、特許文献3の表1に示されるように、すべてSnを含有する合金であり、いずれの合金も融点が160℃を超えている。また、引用文献3には、その表1に記載の他に、Ga、K、Cs、Rb等の金属を用いることもできると記載されているが、Ga、K、Cs、Rbはそれぞれの融点が29℃、63℃、28℃、38℃と極めて低い融点を有する金属である。

【0013】

また、特許文献3には、EL層を成膜した陽電極基板上に熔融した金属を塗布する方法が記載されているが、金属を加熱、熔融した状態で塗布する具体的な手法は示されていない。さらに、特許文献3では、導電性ペーストをEL層上に印刷した後に175℃に加熱してペーストを硬化させる方法が記載されているが、導電性ペーストとして銀ペーストを使用しており、銀の融点は960℃と高く、この場合ペースト樹脂を熱硬化させているにすぎず、金属としての銀が熔融していないのは明白である。

【0014】

有機EL素子等の有機機能素子においては、実用上、電極の金属の融点選択が非常に重要となる。特許文献3に記載されるように、融点が非常に高い金属や非常に低い金属は次のような問題を生じてしまう。すなわち、電極とする金属の融点が高い場合には、電極形成時の有機材料層の高温安定性が問題となり、有機材料層のガラス転移温度を大きく超える加熱温度は有機材料層に深刻なダメージを与えてしまうという問題があった。

一方、電極とする金属の融点が低い場合には、機能素子としての保存安定性が問題となる。例えば、夏季の自動車内等の環境下では、室温が非常に高くなり、有機EL素子を表示装置として利用する場合に、電極とする金属の融点が非常に低いと、電極が高温のために融解してしまい装置が破壊されてしまうという問題があった。

以上は有機EL素子の例を用いて説明したが、有機材料層としての有機機能材料と電極から構成される有機機能素子においては同様の問題がある。

【0015】

また、特許文献4、5、6に記載の有機EL素子においては、アルカリ金属、アルカリ土類金属は大気中で酸化性、燃焼性が強く不安定であるため取り扱いが難しく、従来は蒸着等による真空下での成膜しか出来なかった。

特許文献4、5、6に記載の技術は、例えば、多種類の金属を独立の蒸着源として、共蒸着によりアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有する合金領域を発光層近傍に形成するものであり、真空蒸着により電極を形成するものである。また、他の技術は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と他の金属の合金を用いてはいるが、合金をターゲット材として蒸着法やスパッタ法により電極を形成するものであり、合金を用いているにもかかわらず蒸着法やスパッタ法により製造しているのは、用いられる合金の融点が高いために、真空成膜法を用いないで製造する事は出来ないという問題があった。

【0016】

本発明は上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、有機TFT素子に代表される有機半導体素子や有機EL素子等の有機機能素子において、有機材料層への電極形成において蒸着を用いる必要が無く、大型化が容易で製造コストが低減でき、また、電極形成において有機材料層に損傷を与えることが無く、環境の変化に影響されない高い信頼性を

有する有機機能素子およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

このような目的を達成するために、本発明の有機機能素子は、少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、前記有機材料層のガラス転移温度より 30℃ 高い温度以下の融点である金属で構成されていることを特徴とするものである。

【0018】

本発明は、有機 EL 素子、有機 TFT 素子、有機半導体素子等の有機機能素子を構成する電極の少なくとも一つに、有機半導体層、有機発光層等の有機材料層のガラス転移温度よりも大幅に高くない温度よりも低い温度で溶融する低融点の金属を用いることにより、蒸着によることなく電極を形成するものである。電極金属の溶融温度が有機発光層、有機半導体層等の有機材料層のガラス転移温度よりも 30℃ を超えて高くなると、有機発光層、有機半導体層等の有機材料層に深刻な損傷を与えてしまうからである。

【0019】

本発明の有機機能素子は、少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、70℃ 以上であって前記有機材料層のガラス転移温度より 30℃ 高い温度以下の融点の金属で構成されていることを特徴とするものである。

有機機能素子である有機 EL 素子は、真夏の車内のような高温環境下でも安定して使用できるためには、実用的には電極とする金属の融点は 70℃ が下限であり、融点が 70℃ 未満であると熱による融解の問題を生じてしまう。特に有機 EL 素子は表示装置に利用されることが多く、他の有機機能素子のようにいわゆるパッケージや冷却等の処理が難しいため重要な課題である。

【0020】

本発明の有機機能素子は、少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、70℃ 以上 160℃ 以下の融点の金属で構成されていることを特徴とするものである。

電極金属の融点が 160℃ を超えると、電極形成時に有機発光層等の有機材料層に大きな損傷を与えてしまうからである。

【0021】

本発明の有機機能素子は、該電極を構成する金属が Bi と他の金属の合金であることを特徴とするものである。

また、本発明の有機機能素子は、好ましい形態として、該電極を構成する金属の Bi 成分が他の金属よりも多いことを特徴とするものである。また、該電極を構成する金属が Bi と、Sn、Pb、Cd、Sb、In のいずれかのうち 1 種類あるいは 2 種類あるいは 3 種類あるいは 4 種類あるいは 5 種類の金属との合金であることを特徴とするものである。

【0022】

本発明においては、前記有機機能素子が有機 EL 素子、もしくは有機 TFT 素子、もしくは有機半導体素子のいずれかであるようにしたものであり、上記のいずれかに記載した該電極を有するものである。また、有機 EL 素子の場合には、該電極が陰電極であるようにしたものである。

【0023】

特に有機 EL 素子において、電極として Bi を主成分とする合金を用いることで、陰電極から EL 層への電子注入が良好となる利点もある。陰電極には電子を放出し易いという観点から低仕事関数金属が使用され、一般に代表的な金属として仕事関数 4.2 eV の Al が好適に使用されることが多い。本発明において、電極金属の主成分である Bi は仕事関数が Al に近く、例えば、Bi-Pb-Sn（重量比 50:25:25%）の合金では 4.1 eV と Al とほぼ同等の仕事関数である。

【0024】

有機EL素子では電圧、輝度、効率といった特性の点で実用的な素子を作製するためには電子注入層が重要であり、他の有機TFT等の有機機能素子においても、より大きな電流を制御できるため良好な電子注入機能を有する電極は重要である。

本発明の有機機能素子は、少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有した金属よりなり、該金属の融点が200℃以下であることを特徴とするものである。

本発明では前述した様に有機機能材料に対して適切な温度の融点金属を電極として用いるが、これらの金属にアルカリ金属、アルカリ土類金属を含有させることで、高い電子注入機能を有し安定性に優れた電極材料金属を得ることができ、これにより更に特性の優れた有機機能素子を製造することができる。

本発明の有機機能素子は、該電極を構成する金属がBiと他の金属の合金であり、Bi成分が他の金属よりも多く、Biと、Sn、Pb、Cd、Sb、Inのいずれかのうち1種類あるいは2種類あるいは3種類あるいは4種類あるいは5種類の金属と、少なくとも1種類のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有することを特徴とするものである。本発明の有機機能素子は、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属の1種類が0.01～1体積%、好ましくは0.05～0.5体積%であることを特徴とするものである。また、好ましい形態として、該アルカリ金属またはアルカリ土類金属の1種類が0.01～1重量%、好ましくは0.05～0.5重量%であることを特徴とするものである。好ましいアルカリ金属またはアルカリ土類金属はCa、Li、Cs、Mg、Srの群から選択されるものである。

上述のように、本発明の有機機能素子は、少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、上記アルカリ金属、アルカリ土類金属を含有し、有機機能材料に対して適切な温度、200℃以下の融点金属から構成されていることを特徴とするものである。

【0025】

本発明の有機機能素子の製造方法は、前記有機材料層上に該電極の少なくとも一つを構成する金属の粒子ペーストを塗布し、該粒子ペーストの金属を熔融させて電極を形成することを特徴とするものである。また、本発明の有機機能素子の製造方法においては、前記有機機能素子が有機EL素子、もしくは有機TFT素子、もしくは有機半導体素子のいずれかであるようにしたものである。

【0026】

本発明の有機機能素子の他の製造方法は、該電極の少なくとも一つを構成する金属を熔融させて保持する凹部を有する基材と前記有機材料層を形成した基板とを、有機材料層と金属が接する様に対向させて転写することにより電極を形成することを特徴とするものである。また、本発明の有機機能素子の製造方法においては、前記有機機能素子が有機EL素子、もしくは有機TFT素子、もしくは有機半導体素子のいずれかであるようにしたものである。

【発明の効果】

【0027】

本発明により、有機材料層上に蒸着等の真空成膜方法を用いることなく電極を形成して、有機機能素子、特に有機EL素子、有機TFT素子等を作製することができ、これらの機能素子の大型化、製造コスト低減を実現することができる。また、電極形成において有機材料層に損傷を与えず、環境の変化に影響されない高い信頼性を有する有機機能素子が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の実施の形態について、図面を参照して詳しく説明する。
本発明において電極として用いる金属合金の組成比と融点を表1に例示する。

【0029】

【表 1】

No	合金成分(重量%)	融点(°C)
1	Bi-Pb-Sn(50:25:25%)	93
2	Bi-Pb-Sn(50. 0:31. 2:18. 8%)	94
3	Bi-Pb-Sn(50. 0:28. 0:22. 0%)	100
4	Bi-Pb-Sn-Cd(40. 0:40. 0:11. 5:8. 5%)	130
5	Bi-Pb-Sn-Sb(47. 7:33. 2:18. 8:0. 3%)	130
6	Bi-Pb-Sn-Cd(50. 0:26. 7:13. 3:10. 0%)	70
7	Bi-Pb-Sn-Cd(50. 0:25. 0:12. 5:12. 5%)	72
8	Bi-Cd(60. 0:40. 0%)	144
9	Bi-Cd-In(60. 0:35. 5:5. 0%)	137
10	Bi-Sn-Ag(57. 0:42. 0:0. 5%)	194

【0 0 3 0】

表 1 の金属合金を母材として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させる方法としては、通常これらの大気可燃性金属を取り扱う方法により行うことができる。例えば、窒素、アルゴン等の不活性気体置換した加熱炉により熔融、混合、冷却する方法である。

高い電子注入機能を発現させるためのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の添加量は、体積比あるいは重量比で母材金属合金に対して 0. 0 1 ~ 1 %、好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 5 % であり、母材金属合金の融点は変化しない。本発明において、重量比は、金属合金を構成する各金属の重量割合を示したものであり、体積比は、金属合金を構成する各金属の重量と比重から各金属の体積割合を示したものである。アルカリ金属またはアルカリ土類金属は、Ca、Li、Cs、Mg、Sr の群から選択することが好ましい。

【0 0 3 1】

表 1 に示す金属合金およびこれらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させた金属を電極として形成するために、本発明では、図 1 ~ 図 4 のいずれかに示す製造工程を用いる。以下、製造工程を例示により理解し易くするために、有機 EL 素子の例にしたがって説明する。なお、本発明においては、同じ部位を示す場合には同じ符号を用いている。

【0 0 3 2】

図 1 は、本発明の有機 EL 素子 1 を形成する製造方法の一例であり、発光層 4 上で陰電極 5 を構成する金属を熔融する製造方法である。図 2 は、本発明の有機 EL 素子 1 を形成する他の製造方法の例であり、発光層 4 上に熔融した陰電極 5 を構成する金属を塗布する製造方法である。図 3 は、本発明の有機 EL 素子 1 を形成する本発明の製造方法を示す工程図であり、発光層 4 上に陰電極 5 を構成する金属の粒子ペーストを塗布し、金属を熔融させて電極を形成する製造方法である。図 4 は、本発明の有機 EL 素子 1 を形成する他の製造方法の例であり、熔融した陰電極 5 を構成する金属を凹部を有する基材で保持し、発光層 4 を形成した基板と、発光層と金属が接する様に対向させて転写する製造方法である。

【0 0 3 3】

図 1 に示す製造方法は、発光層 4 上に設置した陰電極 5 を形成する金属をホットプレート 9 等を用いて加熱、熔融、冷却する方法であり、簡易な設備で製造可能であるが、電極が厚い膜になりがちである。膜厚が厚いと有機物である有機 EL 層と電極金属の膨張、収縮係数が大きく異なるため、電極の剥離や有機 EL 層と電極の界面で接触不良を生じることがある。

図 2 や図 3 に示す製造方法は、電極膜厚を制御し易い利点がある。電極膜厚は 5 0 μ m

以下、さらにより好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0034】

本発明の有機EL素子1において、発光層4上に溶融した陰電極5を構成する金属を塗布する製造方法として、例えば、図2に示すように、ディスペンサ10を用いて任意の形状に溶融金属を塗布することができる。この際、ディスペンサ10のノズル等の加熱する部分をSUS等の安定金属で加工することが望ましい。

【0035】

本発明では、金属を $50\mu\text{m}$ 径以下の微粒子に加工して樹脂バイндаに分散することで金属ペーストを作製することができる。

本発明では、金属ペーストを塗布後に加熱して金属粒子自体を溶融することで、従来の金属ペーストの樹脂のみを熱硬化させる方法に比較し、より導電性の向上、発光層との密着性、発光層／陰電極界面の分子レベルでの結合を強くすることができ、良好な発光特性の有機EL素子の作製方法と言える。金属ペーストの塗布には、例えば、図3に示すようにスクリーン印刷等を用いることができる。

【0036】

これらの製造方法によって大気中で形成された有機EL素子は電圧、輝度といった発光特性は優れているが、均一性が十分ではない。ある程度の面積の電極では面内で発光むらが発生し易く、発光層に接する電極面に酸化膜が形成されていると推測される。均一性を改善するためには窒素やアルゴンなどの不活性気体置換したいわゆるグローブボックス内で電極形成を行う事が望ましいが、図1、図2、図3の製造方法では以下の問題がある。グローブボックス内の低い水分濃度及び酸素濃度によって酸化膜の形成を防ぐ事ができるが、水分濃度が低いために液体に近い形状の溶融した金属の接触角が非常に高くなり発光層上ではじいてしまい形成が困難である。

【0037】

図4の製造方法は、接触角の高い状態でも電極を形成する事ができ、均一性の改善に有効である。また、この方法は当該凹部の形状によって電極を任意の形状、膜厚に形成することが容易である。基材の生産性、コストを考慮するとガラス、金属、セラミック、樹脂のいずれか1種類から選択されるものかあるいは、2種類以上の複合材料で形成されるものであることが望ましい。

電極成型用の基材を剥離して電極を転写しても良いし、また、この方法によれば、基材を残す事によって水分、酸素に対して劣化し易い有機機能性材料を大気から隔離する封止材としてそのまま利用することもできる。

【0038】

前述したように、有機EL素子では発光層に加えて正孔注入層や電子注入層を設けることで、発光特性、寿命が大幅に向上することが知られている。

これまで正孔注入層は水溶性のPEDOT/ PSS（ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホネート）のような塗布形成できるものが知られている。塗布型の発光材料については前述した通りである。

これらの溶液材料と本発明の陰電極により、蒸着を用いることなく全ての層を塗布形成できる高性能な有機EL素子を作製することができる。

【0039】

図6に示すように、上記の本発明を用いて提供される表示装置を表示部13として搭載した機器15として、操作部14を備えた携帯電話やPDA（Personal Digital Assistant）タイプの端末、PC（Personal Computer）、テレビ受像機、ビデオカメラ、デジタルカメラ等を提供することができる。

以上、本発明について説明したが、実施例に基づきさらに本発明を詳しく説明する。

【実施例】

【0040】

（実施例1）

本発明の実施例として下記の溶液を調整した。

(有機EL層形成用塗布液の調整)

- | | |
|-----------------|---------|
| ・ポリビニルカルバゾール | 70重量部 |
| ・オキサジアゾール化合物 | 30重量部 |
| ・蛍光色素 | 1重量部 |
| ・モノクロルベンゼン (溶媒) | 4900重量部 |

蛍光色素がクマリン6の場合は501nmにピークを持つ緑色発光、ペリレンの場合は460～470nmにピークを持つ青色発光、DCM (ジシアノメチレンピラン誘導体) の場合は570nmにピークを持つ赤色発光が得られ。これらを各色の発光材料として用いた。

【0041】

(EL表示素子の作製)

図5に示す断面形状のような有機EL素子を作製した。基板はガラス、透明電極は200nm厚のITOとした。基板を洗浄後、正孔注入層としてPEDOT/PSS (バイエル社製: Bayer CH8000) をスピン塗布により80nmの厚さに塗布し、160℃で焼成して形成した。

次に、上記の赤色有機EL層形成用塗布液をPEDOT上にスピン塗布により80nmの厚さに塗布し、130℃で焼成して形成した。

続いて、Bi-Pb-Sn (50:25:25%) 組成の金属 (合金) を図1に示すように、予め発光層まで形成した基板を金属合金の融点より5℃高い98℃にしたホットプレートで加熱し、発光層上で上記金属を溶融して陰電極を形成した。

電極形状、膜厚は発光層上に設置する金属合金塊の大きさ、厚さによって異なっていた。

上記の素子をITOを陽極、金属電極を陰極として直流駆動したところ、3.6Vで発光開始し、7.2Vで輝度100cd/m²の発光強度であった。

【0042】

(比較例1)

陰電極としてAlを真空蒸着した以外は実施例1と同様の構成で素子を作製した。3.4Vで発光開始し、7.1Vで輝度100cd/m²の発光強度と、実施例1の素子とはほぼ変わらない発光特性であった。その結果、実施例1によるEL表示素子が蒸着法と同等の発光素子特性を有することが確認された。

【0043】

(比較例2)

陰電極として無溶剤の2液性エポキシ樹脂型銀ペーストを塗布し、175℃で焼成した以外は実施例1と同様の構成で素子を作成したが、銀は溶融しておらず、発光層との密着性も強固ではなく、また発光層も高い熱により損傷しており、所望する発光特性は得られなかった。

【0044】

(比較例3)

比較例2で130℃で焼成した以外は比較例2と同様の構成で素子を作成したが所望する発光特性は得られなかった。熱による発光層の損傷は無いが、銀が溶融しておらず、発光層との密着性も強固ではないためと考えられる。

【0045】

(実施例2)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例1と同様の素子を作製した。
Bi-Pb-Sn (50.0:31.2:18.8%)

【0046】

(実施例3)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例1と同様の素子を作製した。
Bi-Pb-Sn (50.0:28.0:22.0%)

【0047】

(実施例 4)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Pb-Sn-Cd (40.0 : 40.0 : 11.5 : 8.5 %)

【0048】

(実施例 5)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Pb-Sn-Sb (47.7 : 33.2 : 18.8 : 0.3 %)

【0049】

(実施例 6)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Pb-Sn-Cd (50.0 : 26.7 : 13.3 : 10.0 %)

【0050】

(実施例 7)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Pb-Sn-Cd (50.0 : 25.0 : 12.5 : 12.5 %)

【0051】

(実施例 8)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Cd (60.0 : 40.0 %)

【0052】

(実施例 9)

陰電極の金属を以下の合金とした以外は実施例 1 と同様の素子を作製した。

Bi-Cd-In (60.0 : 35.5 : 5.0 %)

実施例 2 から実施例 9 では、基板の加熱温度はそれぞれの金属融点より 5℃高い温度とした。いずれの素子でも発光開始電圧が 3.6 V から 3.7 V、輝度 100 cd/m² で発光する電圧が 7.2 V から 7.4 V であり、実施例 1 の素子とほぼ同等の発光特性であった。

【0053】

(実施例 10)

実施例 1 から実施例 9 の合金に、Ca を体積比 0.04 % 混合して含有させた。両方の金属を坩堝置換式の電気炉を用いて熔融、混合、冷却した。融点はいずれも母材合金と変わらなかった。

陰電極を上記金属とした以外は実施例 1 から実施例 9 と同様の素子を作製した。基板の加熱温度は、それぞれの金属融点より 5℃高い温度とした。いずれの素子でも、発光開始電圧が 2.0 V から 2.1 V、輝度 100 cd/m² で発光する電圧が 5.3 V から 5.5 V であり、実施例 1 から実施例 9 の素子よりも発光特性を低電圧化、高輝度化することができた。

【0054】

(比較例 4)

陰電極として CaAl を連続で真空蒸着した以外は実施例 10 と同様の構成で素子を作製した。2.0 V で発光開始し、4.0 V で輝度 100 cd/m² の発光強度であった。

【0055】

(実施例 11)

実施例 10 において Ca を体積比 0.1 % と 0.5 % 混合して含有させた以外は実施例 10 と同様の素子を作製した。いずれの素子でも発光開始電圧が 2.0 V から 2.1 V、輝度 100 cd/m² で発光する電圧が 3.9 V から 4.1 V であり、実施例 10 よりも更に発光特性を低電圧化、高輝度化することができ、比較例 4 による蒸着 Ca 素子と同等の発光特性を発現することが確認された。

【0056】

(実施例 12)

実施例 1 1 において C a を重量比で同様に混合して含有させた以外は実施例 1 1 と同様の素子を作製した。

実施例 1 1 と同様の電圧輝度特性を示し、比較例 4 による蒸着 C a 素子と同等の発光特性を発現することが確認された。

【 0 0 5 7 】

(実施例 1 3)

実施例 1 1、実施例 1 2 において C a を L i、C s、M g、S r とした以外は実施例 1 1、実施例 1 2 と同様の素子を作製した。

いずれの素子も実施例 1 1、実施例 1 2 と同様の電圧輝度特性を示し、これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属を使用することにより、いずれも良好な発光特性を発現することが確認された。

【 0 0 5 8 】

(比較例 5)

発光層を青色発光層とした以外は比較例 4 と同様の構成で素子を作製した。

2. 0 V で発光開始し、5. 8 V で輝度 100 cd/m^2 の発光強度であった。

【 0 0 5 9 】

(比較例 6)

陰電極として L i A l を連続で真空蒸着した以外は比較例 5 と同様の構成で素子を作製した。2. 0 V で発光開始し、3. 8 V で輝度 100 cd/m^2 の発光強度であった。青発光層では電子注入層として C a よりも L i の方が良好であることが確認された。

【 0 0 6 0 】

(実施例 1 4)

比較例 5、比較例 6 において陰極を実施例 1 1、1 2 中の C a と L i をそれぞれ含有する金属とした以外は同様の素子を作製した。C a 含有金属の素子では比較例 5 と同様の発光特性、L i 含有金属の素子では比較例 6 と同様の発光特性が得られた。

【 0 0 6 1 】

(実施例 1 5)

実施例 1 から実施例 9、実施例 1 0 から実施例 1 4 において製造した金属を大気中に放置しておき、1 月後に再び同様の素子を作製したところ、いずれの素子でも当初の特性を再現する事ができた。通常は不安定であるアルカリ金属、アルカリ土類金属を他の金属に含有させることで安定に保存できる事が確認された。

【 0 0 6 2 】

(実施例 1 6)

実施例 1 から実施例 9 までの陰電極の形成方法を、ディスペンサ塗布に変えた以外は実施例 1 から実施例 9 と同様の素子を作製した。S U S 製シリンジを用いて、各金属の融点より 5°C 高い温度で熔融させた金属を発光層上に直接ディスペンサ塗布した。塗布膜厚は $20\text{ }\mu\text{m}$ となるようにした。

いずれの素子でも発光開始電圧が 3. 6 V から 3. 7 V、輝度 100 cd/m^2 で発光する電圧が 7. 2 V から 7. 4 V と実施例 1 から実施例 9 の素子とほぼ変わらない発光特性であった。本実施例では、実施例 1 から実施例 9 に加えて、電極膜厚を薄く制御できるため発光面の発光均一性が向上し、電極形状も任意に制御できるため発光素子としての完成度が大幅に向上した。

【 0 0 6 3 】

(実施例 1 7)

実施例 1 から実施例 9 までの陰電極の形成方法を、スクリーン印刷に変えた以外は実施例 1 から実施例 9 と同様の素子を作製した。各金属の微粒子を樹脂バインダに分散しペースト化して発光層上に印刷した。完成した陰電極の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ となるように印刷条件を設定した。印刷後に各金属融点より 5°C 高い温度に基板を加熱して、ペースト中の金属粒子を熔融、冷却して陰電極を形成した。

いずれの素子でも発光開始電圧が 3. 6 V から 3. 7 V、輝度 100 cd/m^2 で発光

する電圧が7.2Vから7.4Vと実施例1から実施例9の素子とほぼ変わらない発光特性であった。本実施例では、実施例1から実施例9に加えて、電極膜厚を薄く制御できるため発光面の発光均一性が向上し、電極形状も任意に制御できるため発光素子としての完成度が大幅に向上した。

【0064】

(実施例18)

実施例16、実施例17の陰電極の形成方法を、グローブボックス内での図4の方法とした以外は実施例16と実施例17と同様の素子を作製した。凹部を有する基材はガラス製とした。

いずれの素子でも発光開始電圧が3.6Vから3.7V、輝度100cd/m²で発光する電圧が7.2Vから7.4Vと実施例16、実施例17の素子とほぼ変わらない発光特性であった。本実施例では、実施例16、実施例17に加えて、グローブボックス内での素子作製が出来るため更に発光面の発光均一性が向上し、電極形状も任意に制御できるため発光素子としての完成度が更に大幅に向上した。

【0065】

(実施例19)

実施例18で陰電極を実施例10から実施例14と同様とした以外は実施例18と同様の素子を作製した。

いずれの素子でも実施例10から実施例14と同様の発光特性であった。本実施例により、発光面の発光均一性が向上し、電極形状も任意に制御できるため発光素子としての完成度が大幅に向上した。

【0066】

(実施例20)

有機半導体を用いて薄膜トランジスタ(TFT)素子を作製した。TFTに必要なゲート電極、ゲート絶縁層を基板上に形成した。ゲート電極はCr、ゲート絶縁層はSiO₂を用い、半導体層として導電性高分子材料であるポリチオフェンを塗布した。

図7に示す構造の通常の平面電極構造TFT素子(図7(a))、静電誘導型(SIT)TFT素子(図7(b))、トップアンドボトムコンタクト型TFT素子(図7(c))を作製した。

有機半導体層上に形成する電極を実施例1から9および実施例10から実施例15の金属とし、加えて表1中のBi-Sn-Ag(57.5:42.0:0.5%)およびこれにCa、Li、Cs、Srをそれぞれ前記実施例同様の量加えた金属を用いた。融点は194℃で母材と変わらなかった。ポリチオフェンは上述した有機EL材料よりもガラス転移温度が高いので、より融点の高い電極材料金属を選択する事ができる。これらの実施例の電極製造方法および実施例16、17、18、19の電極製造方法で素子を作製した。

いずれの構造のTFT素子も、ゲート電圧の増減に応じてソース電極-ドレイン電極間に流れる電流が変化し、トランジスタ動作を確認した。

以上、本発明の実施例について説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【図面の簡単な説明】**【0067】**

【図1】本発明の有機EL素子の一実施形態を示す基本構成概念図であり、製造工程を示す説明図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の製造方法を示す説明図である。

【図3】本発明の有機EL素子の他の製造方法を示す説明図である。

【図4】本発明の有機EL素子の他の製造方法を示す説明図である。

【図5】従来の有機EL素子の断面構造を示す模式図である。

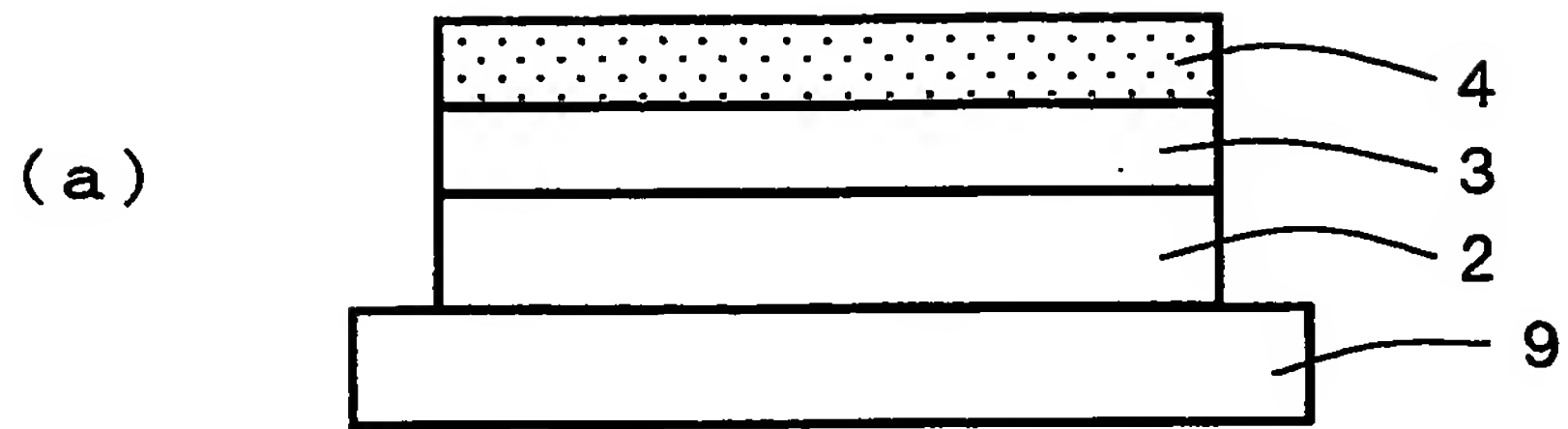
【図6】本発明の表示装置を搭載した電子機器の例である。

【図7】本発明の実施例のTFT素子の断面構成図である。

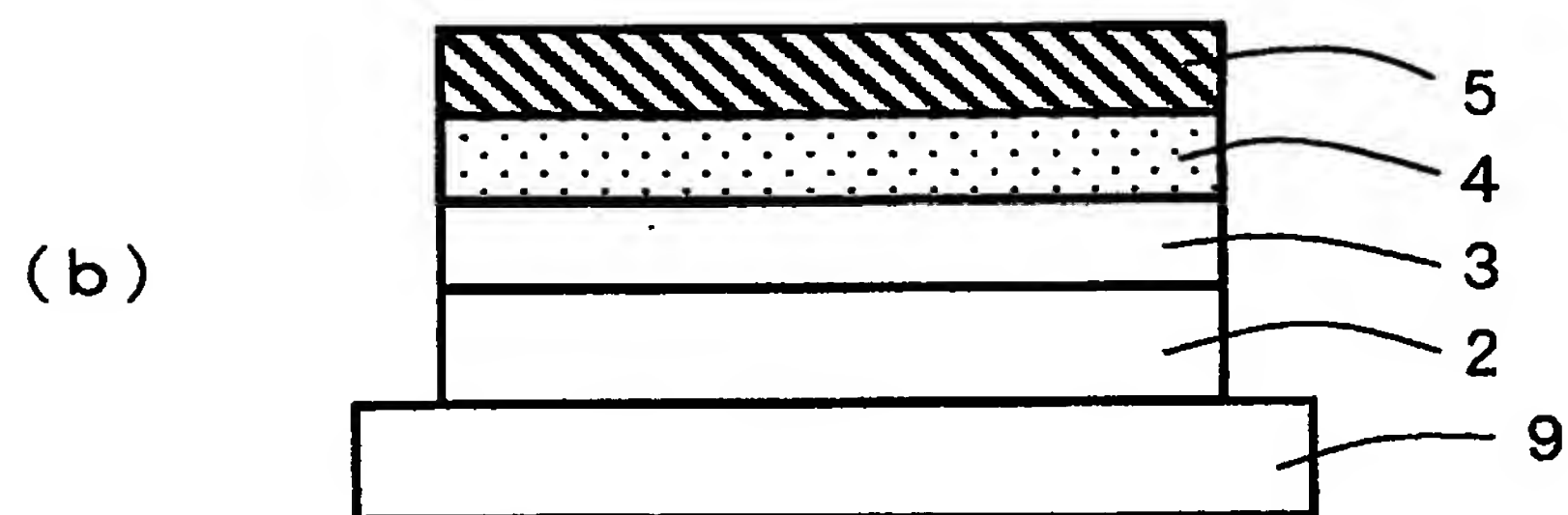
【符号の説明】**【0068】**

- 1、 5 1 有機 E L 素子
- 2、 5 2 基板
- 3、 5 3 透明陽電極
- 4、 5 4 発光層
- 5、 5 5 陰電極
- 6、 5 6 正孔注入（輸送）層
- 7、 5 7 電子注入（輸送）層
- 5 8 発光
- 9 ホットプレート
- 1 0 ディスペンサ
- 1 1 スクリーン版
- 1 2 スキージ
- 1 3 表示部
- 1 4 操作部
- 1 5 機器
- 1 6 レンズ部
- 1 7 ゲート電極
- 1 8 ソース電極
- 1 9 ドレイン電極
- 2 0 有機半導体層
- 2 1 絶縁層
- 2 2 凹部基材

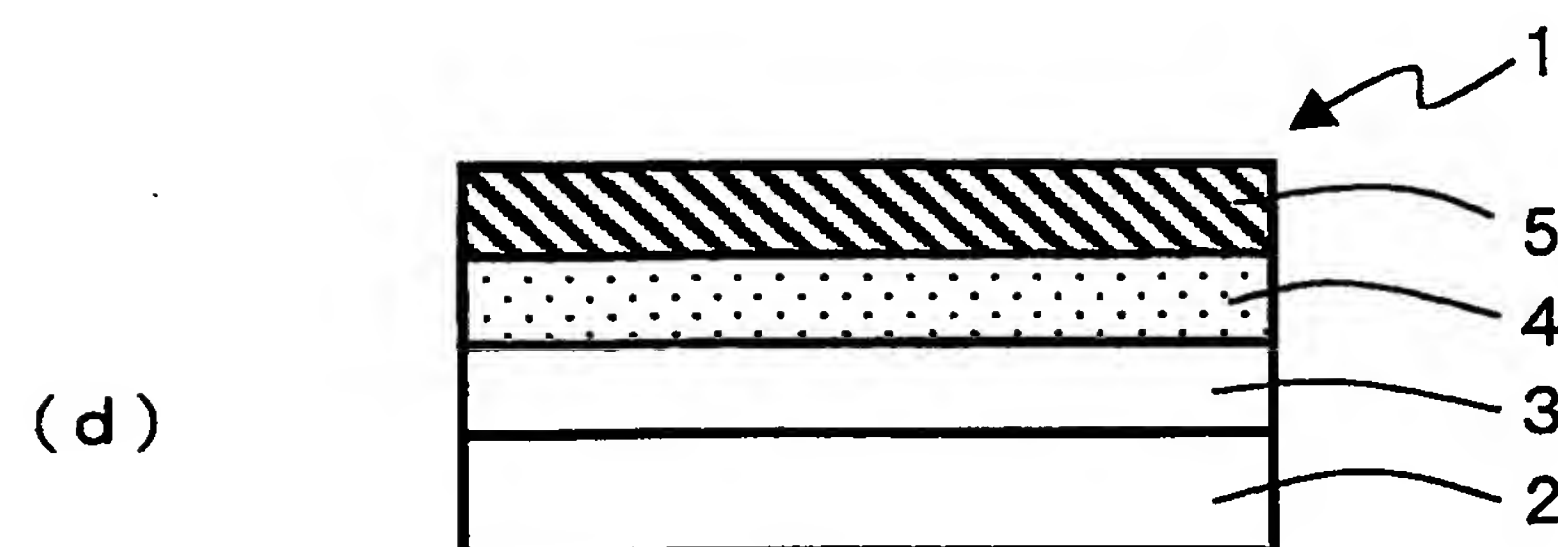
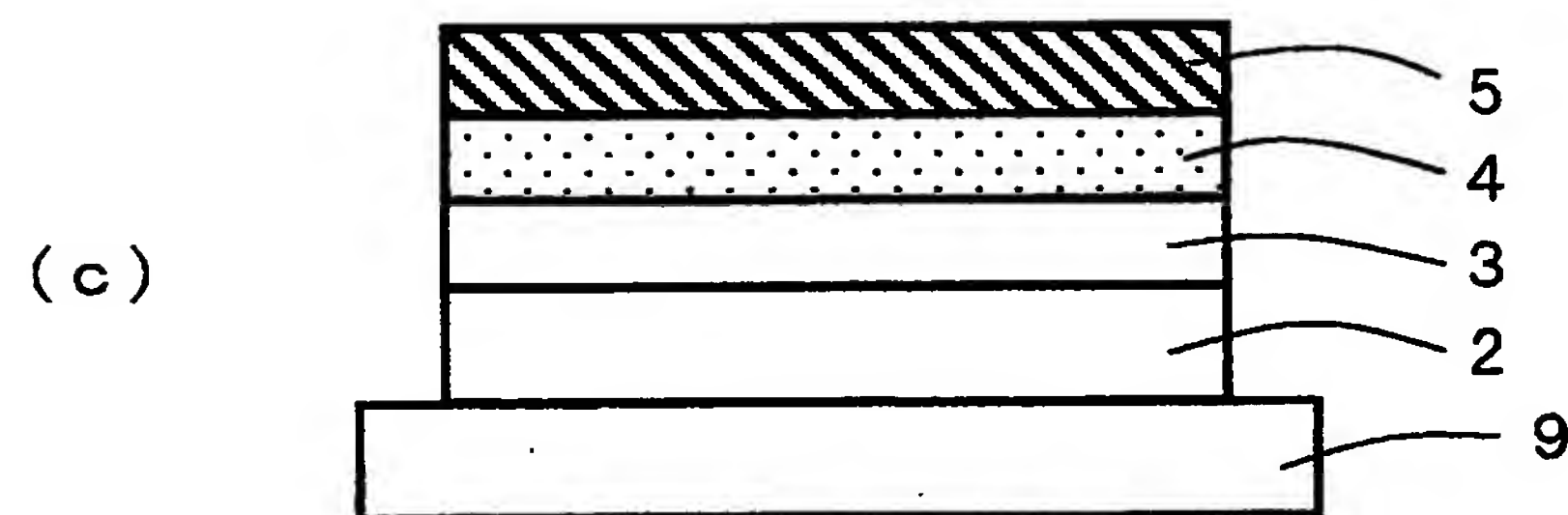
【書類名】 図面
【図 1】



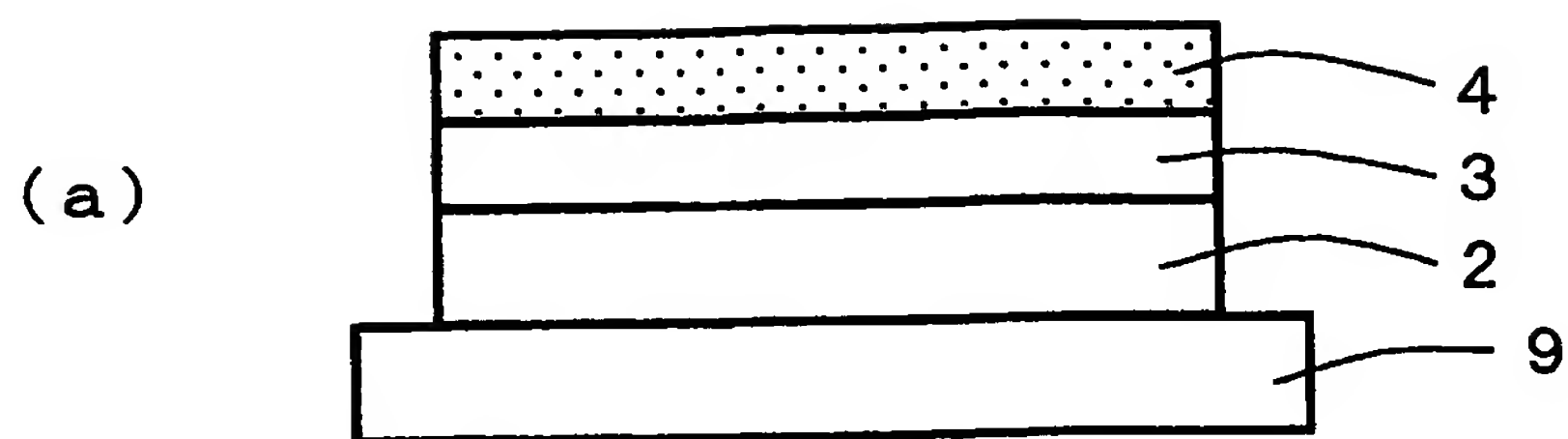
金属を設置



加熱、熔融、冷却

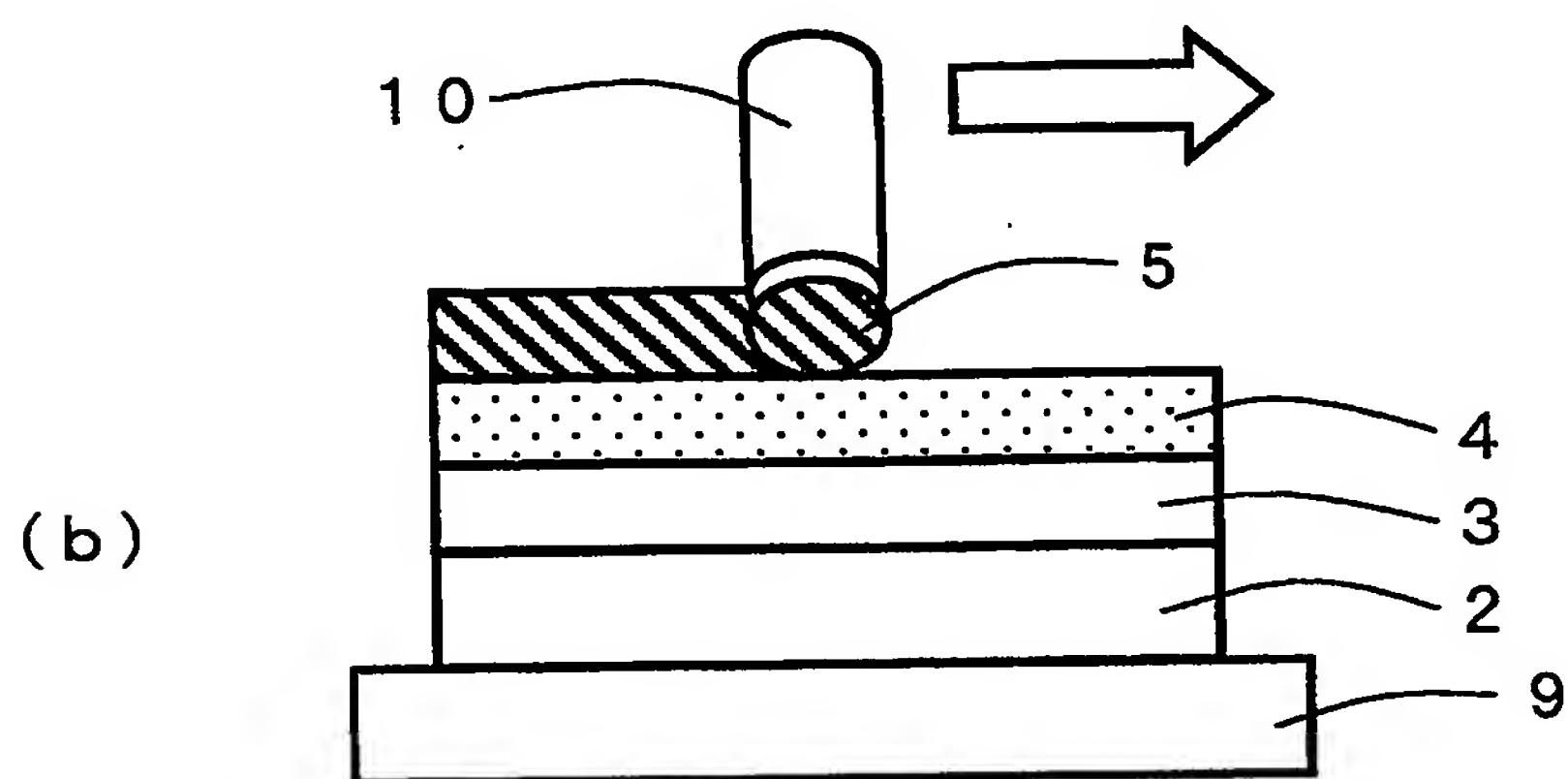


【図 2】

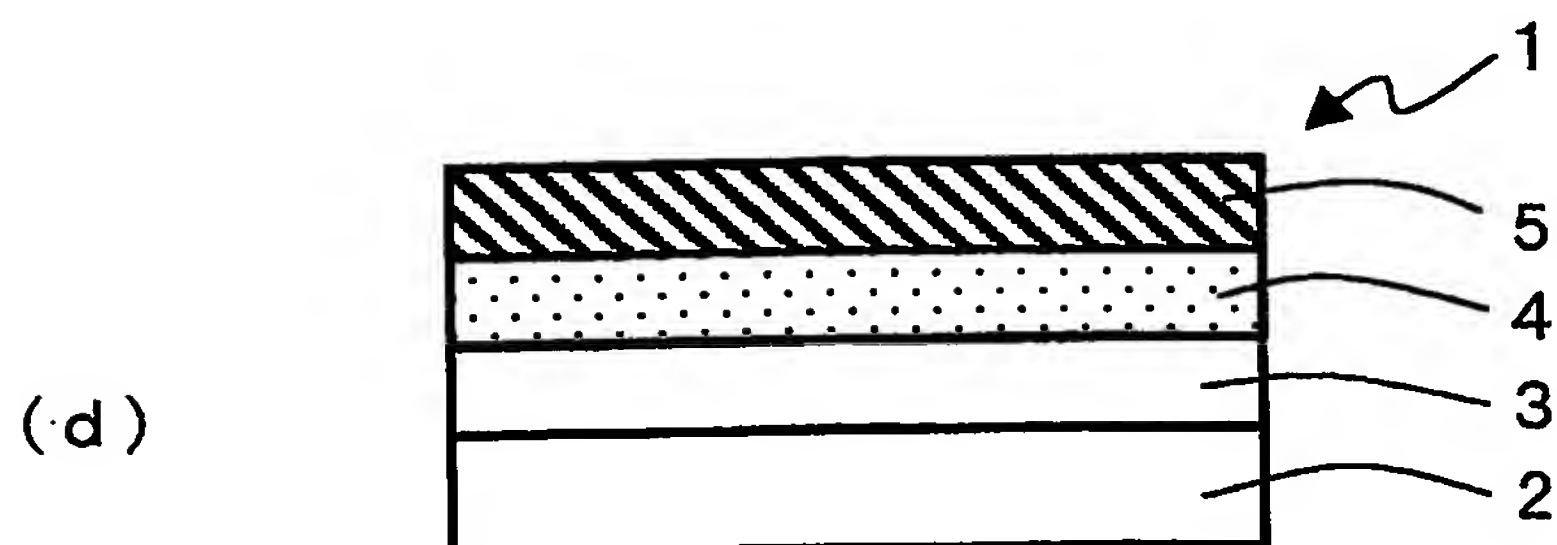
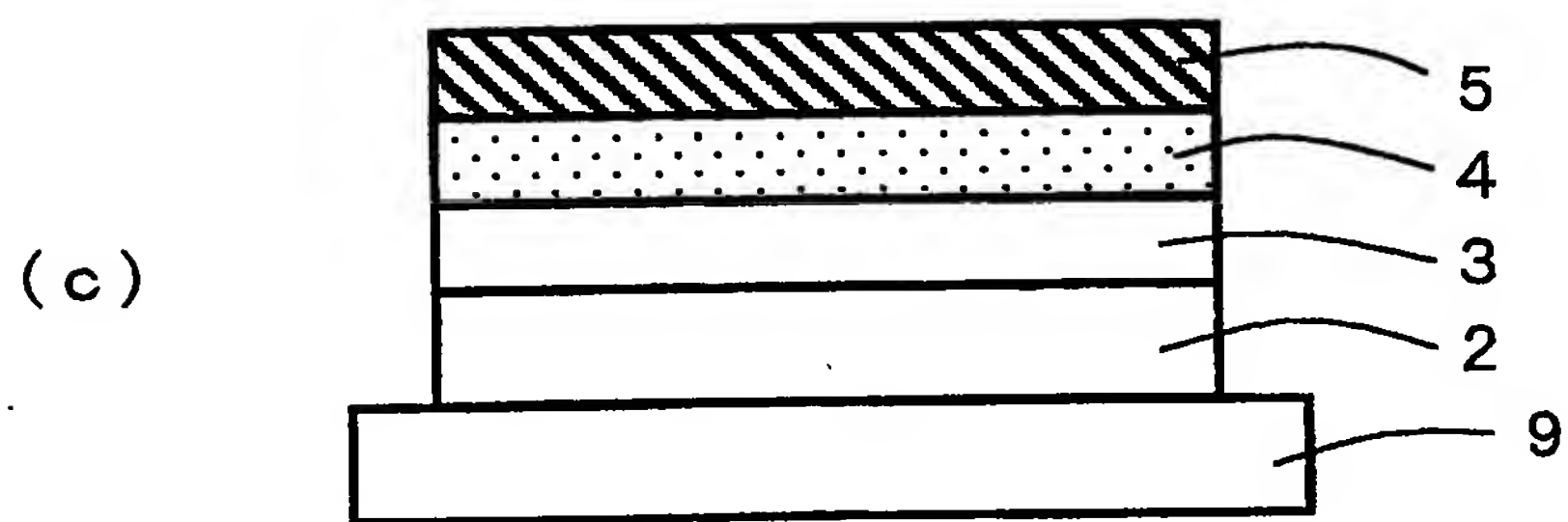


金属を塗布

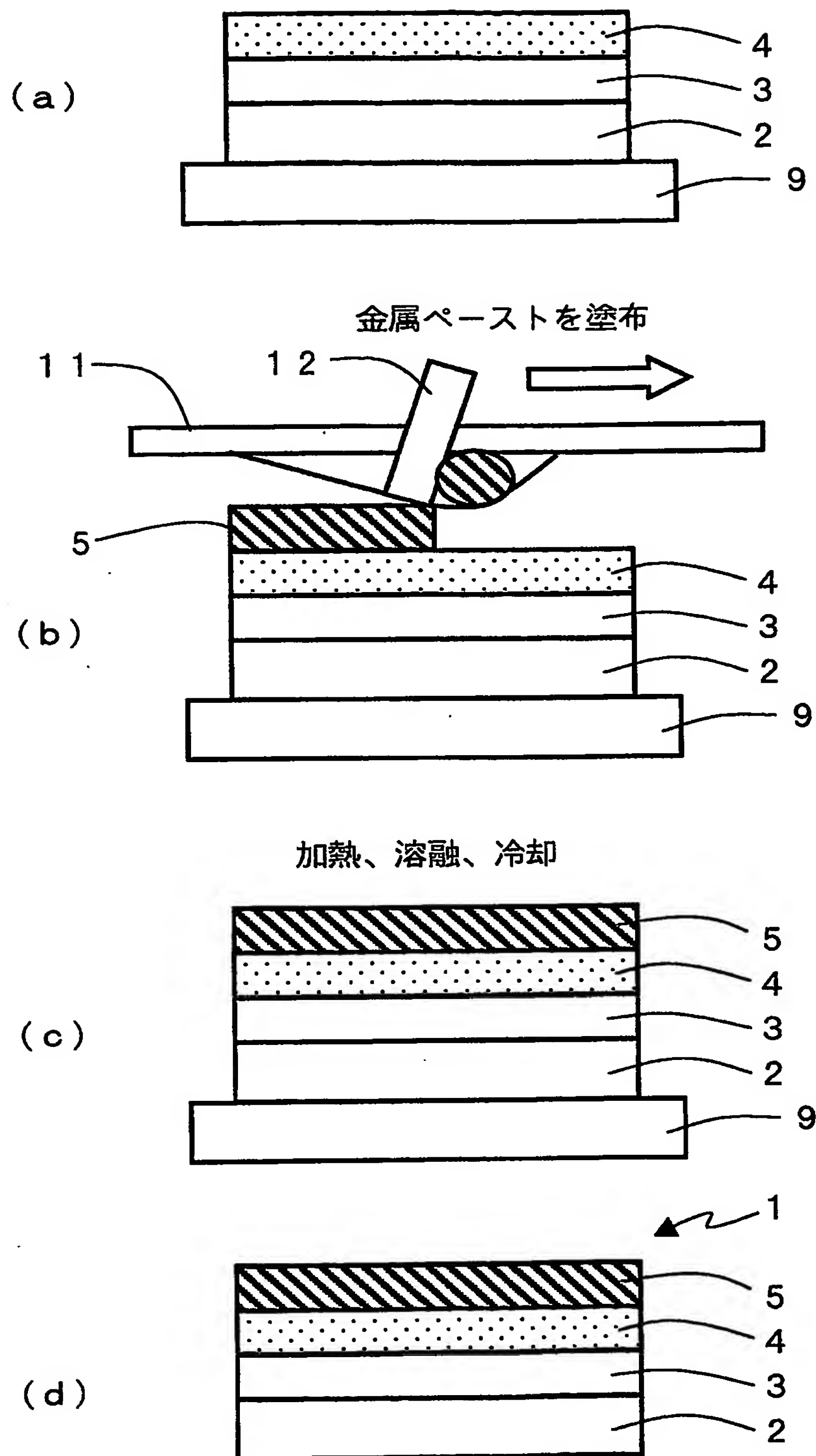
加熱、熔融



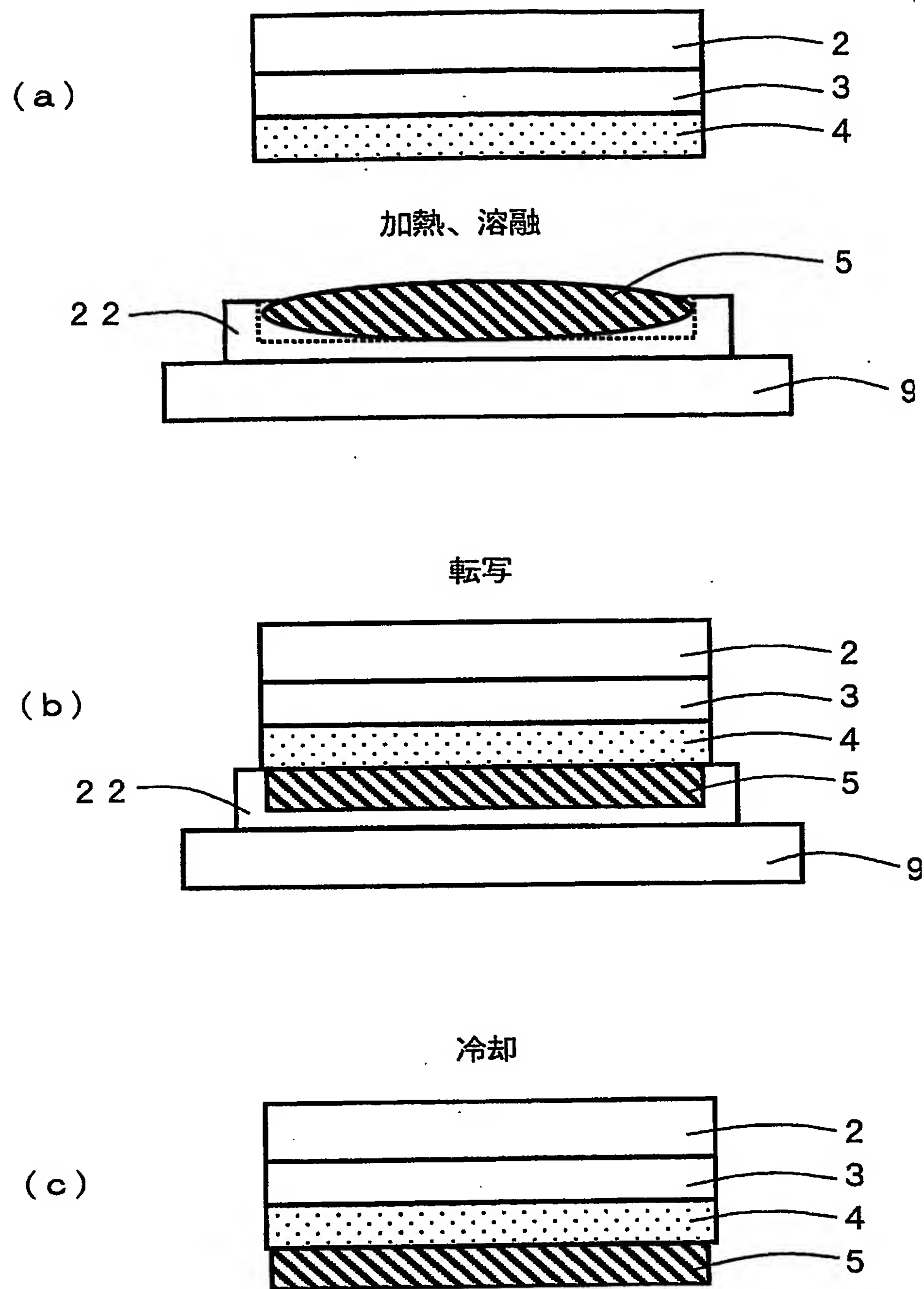
冷却



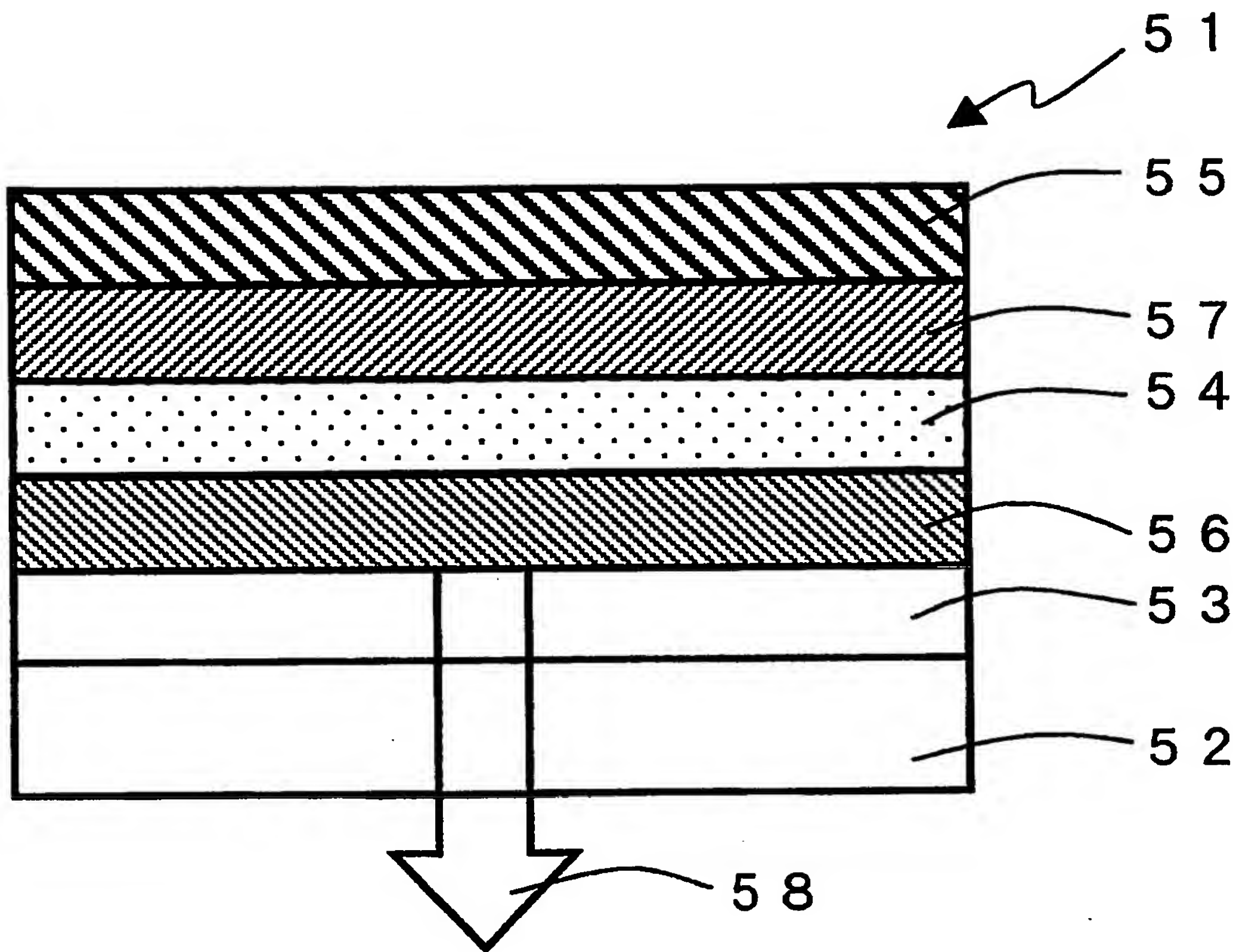
【図 3】



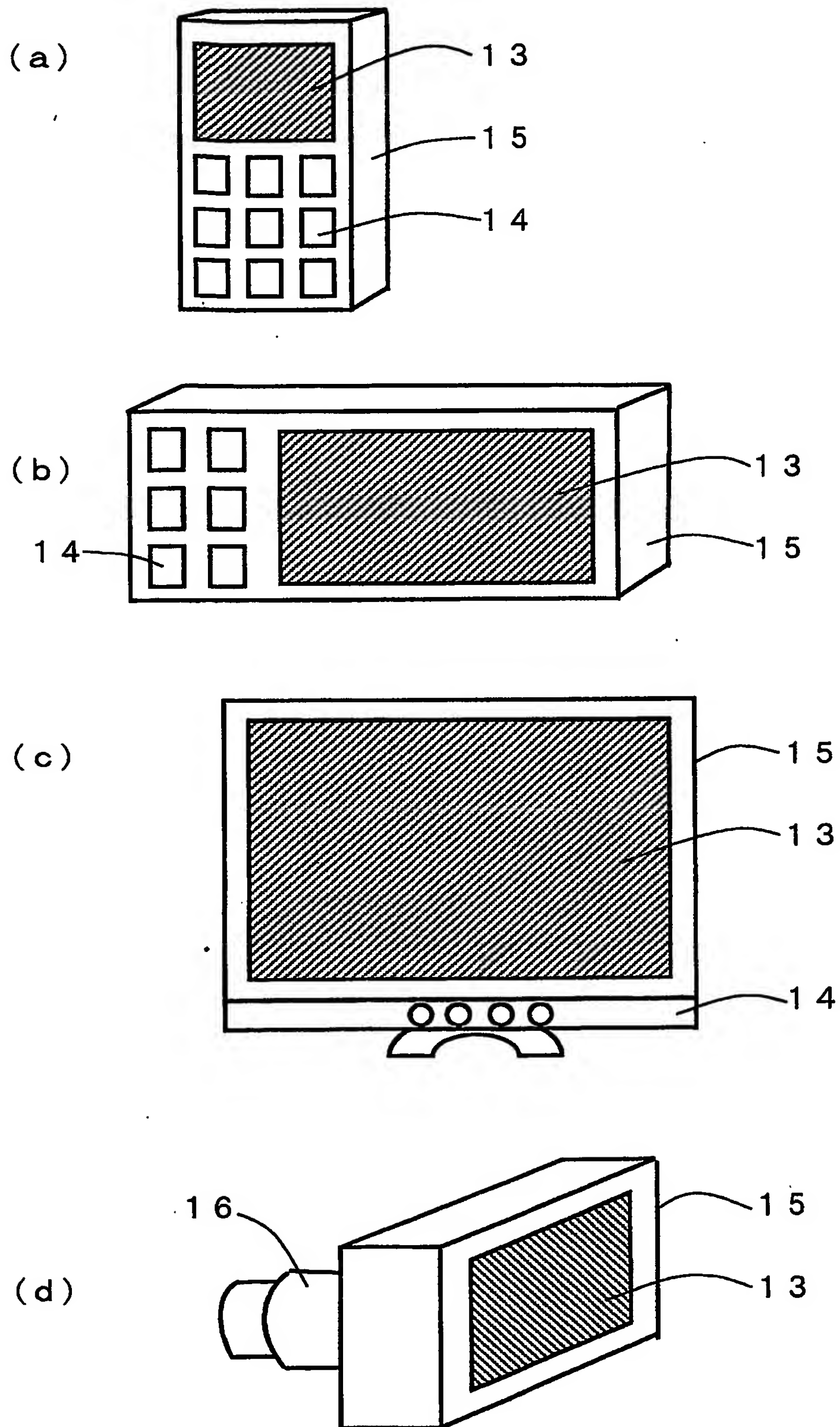
【図 4】



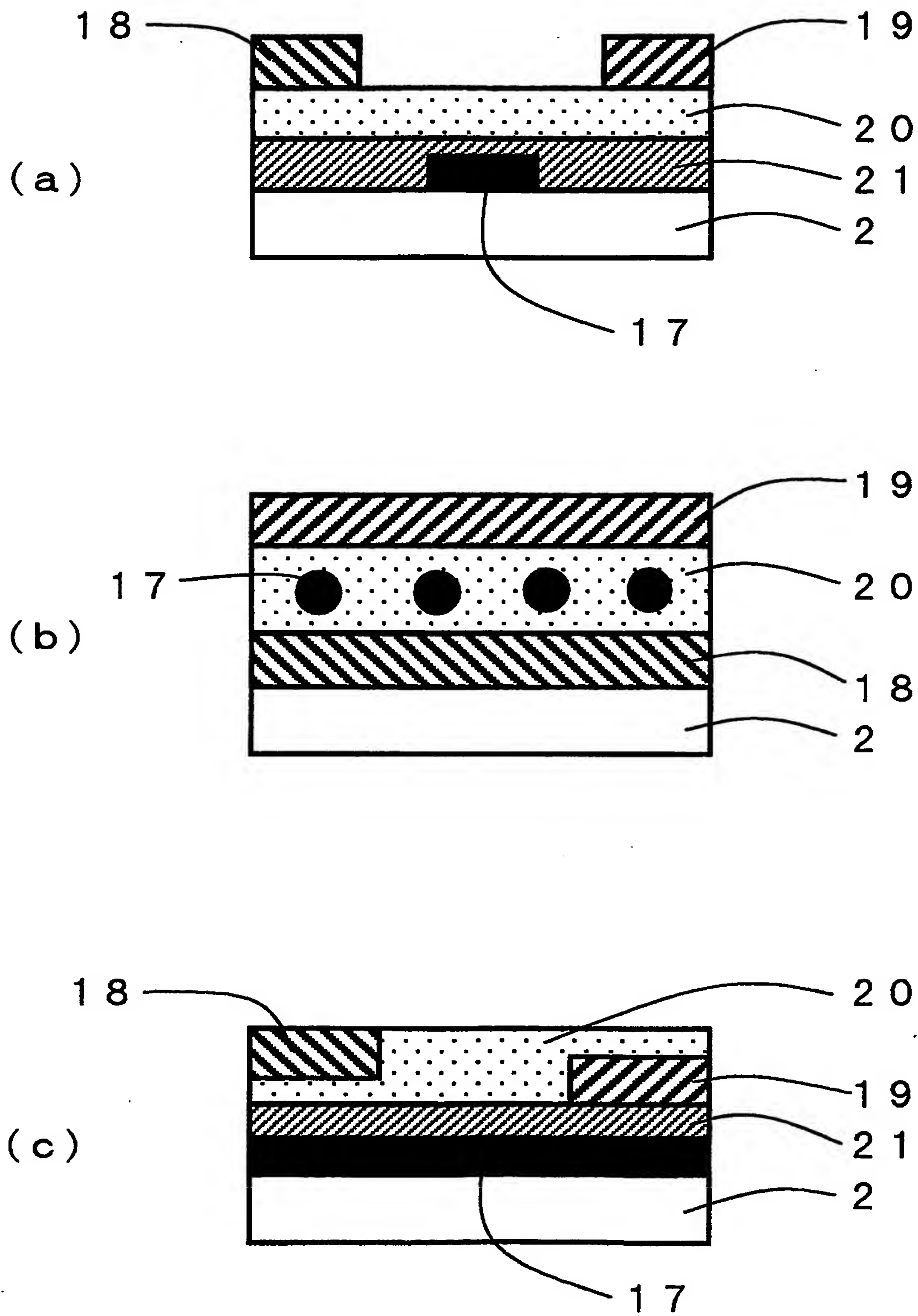
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機 T F T 素子に代表される有機半導体素子や有機 E L 素子等の有機機能素子において、有機材料層への電極形成において蒸着を用いる必要が無く、大型化が容易で製造コストが低減でき、また、電極形成において有機材料層に損傷を与えることが無く、環境の変化に影響されない高い信頼性を有する有機機能素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも複数の電極と有機材料層から構成される有機機能素子であって、少なくとも一つの該電極が、前記有機材料層のガラス転移温度より 3 0 ℃ 高い温度以下の融点である金属で構成されていることを特徴とする。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 4 - 0 5 8 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018498

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-058884
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.